

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-251020**

(43)Date of publication of application : **22.09.1998**

---

(51)Int.Cl.

**C01G 23/00**

**H01M 4/02**

**H01M 4/04**

**H01M 4/58**

**H01M 10/40**

---

(21)Application number : **09-076635**

(71)Applicant : **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD**

(22)Date of filing : **11.03.1997**

(72)Inventor : **FUKITA TOKUO**  
**KINOSHITA YOSHIKI**

---

**(54) METAL SUBSTITUTED LITHIUM TITANATE, ITS PRODUCTION AND LITHIUM BATTERY USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce metal substd. lithium titanate having controlled particle size and shape by substituting a di- or higher valent metal for part of the lithium of lithium titanate.

SOLUTION: Part of the lithium of lithium titanate represented by the formula,  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$  (where  $0.5 \leq x/y \leq 2$ ) is ion-exchanged for a di- or higher valent metal to obtain the objective metal substd. lithium titanate represented by the formula,  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$  [where M is a di- or higher valent metallic ion and  $0.5 \leq (x+y)/z \leq 2$ ]. This metal substd. lithium titanate is heat-treated at 200–800°C if necessary. It preferably has 1–300 m<sup>2</sup>/g specific surface area, a plate shape and 0.1–50 μm the longest particle size. When an electrically conductive material such as carbon black and a binder such as fluororesin are added to the metal substd. lithium titanate and they are molded, an electrode for a lithium battery is obtd.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251020

(43)公開日 平成10年(1998) 9 月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	B
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B
4/04		4/04	A
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願平9-76635

(22)出願日 平成9年(1997) 3 月11日

(71)出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72)発明者 吹田 徳雄

滋賀県草津市西淀川二丁目3番1号 石原

産業株式会社応用研究所内

(72)発明者 木下 義樹

滋賀県草津市西淀川二丁目3番1号 石原

産業株式会社応用研究所内

(54)【発明の名称】 金属置換チタン酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池

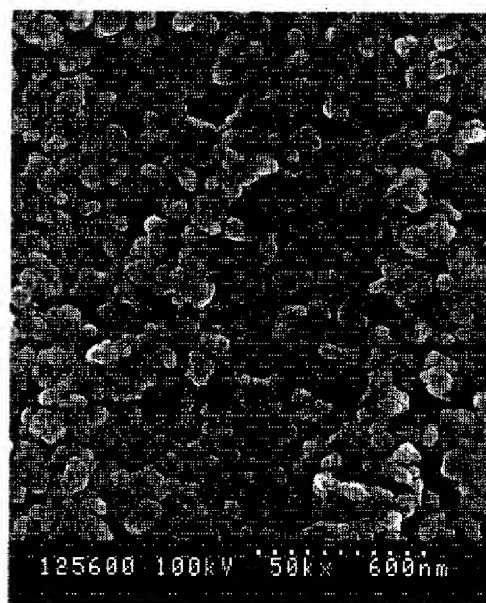
(57)【要約】

【課題】 粒子の大きさが制御された金属置換チタン酸リチウムを提供し、かつその効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】 チタン酸リチウムと2以上の原子価を有する金属化合物とを反応させてリチウム成分の一部が2以上の原子価を有する金属で置換されている金属置換チタン酸リチウムを得る。

【効果】 本発明の金属置換チタン酸リチウムは、粒子の大きさや形状が制御されているため、リチウム電池の電極材料などの種々の用途に利用できる有用なものである。

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸リチウムのリチウム成分の一部が2以上の原子価を有する金属で置換されていることを特徴とする一般式  $Li_x M_y Ti_z O_4$  (但し、Mは2以上の原子価を有する金属であって、 $0.5 \leq (X+Y)/Z \leq 2$ ) で表される金属置換チタン酸リチウム。

【請求項2】 2以上の原子価を有する金属が、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄、ホウ素、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、ストロンチウム、マグネシウム及び錫からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項1に記載の金属置換チタン酸リチウム。

【請求項3】  $1 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲の比表面積を有することを特徴とする請求項1に記載の金属置換チタン酸リチウム。

【請求項4】 板状形状を有することを特徴とする請求項1に記載の金属置換チタン酸リチウム。

【請求項5】  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲の最長粒子径を有することを特徴とする請求項1に記載の金属置換チタン酸リチウム。

【請求項6】 一般式  $Li_x Ti_y O_4$  (但し、 $0.5 \leq X/Y \leq 2$ ) で表されるチタン酸リチウムのリチウム成分の一部を2以上の原子価を有する金属でイオン交換することを特徴とする一般式  $Li_x M_y Ti_z O_4$  (但し、Mは2以上の原子価を有する金属であって、 $0.5 \leq (X+Y)/Z \leq 2$ ) で表される金属置換チタン酸リチウムの製造方法。

【請求項7】 チタン化合物とアンモニウム化合物とを水系媒液中で反応させてチタン酸化合物を得る第1工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水系媒液中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る第2工程および該チタン酸リチウム水和物を熱処理してチタン酸リチウムを得る第3工程とからなることを特徴とする請求項6に記載の一般式  $Li_x Ti_y O_4$  (但し、 $0.5 \leq X/Y \leq 2$ ) で表されるチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項8】 一般式  $Li_x M_y Ti_z O_4$  (但し、Mは2以上の原子価を有する金属であって、 $0.5 \leq (X+Y)/Z \leq 2$ ) で表される金属置換チタン酸リチウムを熱処理することを特徴とする請求項6に記載の金属置換チタン酸リチウムの製造方法。

【請求項9】 第2工程が、チタン酸化合物とリチウム化合物とを水系媒液中で水熱処理してチタン酸リチウム水和物を得る工程であることを特徴とする請求項7に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項10】 水熱処理をアンモニアの存在下で行うことを特徴とする請求項9に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項11】 請求項1に記載の金属置換チタン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用電極。

【請求項12】 請求項11に記載の電極を用いてなる

ことを特徴とするリチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池の電極材料などとして有用な金属置換チタン酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタン酸リチウムの代表的化合物としては  $Li_{2.67} Ti_{1.33} O_4$ 、 $LiTi_2 O_4$ 、 $Li_{1.33} Ti_{1.67} O_4$ 、 $Li_{1.14} Ti_{1.71} O_4$  などがある。このチタン酸リチウムを得るには、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を  $700 \sim 1600^\circ\text{C}$  の温度で乾式加熱処理する方法が用いられている(特開平6-275263号を参照)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の従来技術の方法で得られるチタン酸リチウムは、粒子間の焼結が不均一に起こった焼結体であるため、粒子の大きさや形状を制御できないという問題がある。さらには、チタン酸リチウムを得る反応が酸化チタン粉末とリチウム化合物粉末との固固反応であるため、熱処理を高温度で行っても反応性が悪く、未反応の原料粉末が多く残存するという問題もある。一方、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を  $700^\circ\text{C}$  以下の低い温度で熱処理すると、反応が進まずチタン酸リチウムが得られ難いという問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、リチウム電池の電極材料などとして有用なチタン酸リチウム化合物を得るべく種々検討した。その結果、従来法である乾式加熱法で得られたチタン酸リチウムを水、アルコール等の溶媒中で2以上の原子価を有する金属化合物と接触させることにより、チタン酸リチウムのリチウム成分の一部が2以上の原子価を有する金属でイオン交換され、2以上の原子価を有する金属で置換されたチタン酸リチウムが得られること、しかも、チタン酸リチウムとして、チタン酸化合物とリチウム化合物とを湿式反応させて得られたチタン酸リチウム水和物を熱処理して得られたものを用い、このものを2以上の原子価を有する金属化合物と溶媒中で接触させてイオン交換すると、粒子の大きさや形状が制御された金属置換チタン酸リチウムが得られることなどを見出して本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、チタン酸リチウムのリチウム成分の一部が2以上の原子価を有する金属で置換されている金属置換チタン酸リチウム、さらには、その粒子の大きさや形状が制御された金属置換チタン酸リチウムを提供することにある。また、本発明は、前記の金属置換チタン酸リチウムを効率よく製造する方法を提供することにある。さらに、本発明は、前記の金属置換チタン酸リチウムを用いたりチウム電池用電極、さらに

は、それを用いたリチウム電池を提供することにある。

【0006】本発明は、一般式 $Li_x M_y Ti_z O_4$ （但し、Mは2以上の原子価を有する金属）で表される金属置換チタン酸リチウムに関し、このものは金属置換チタン酸リチウムと酸化チタンとの混合物からなるもののいずれをも包含する。前記一般式中のX、Y及びZの値は、 $(X+Y)/Z$ の値が0.5～2の範囲になるものが好ましい。本発明においてリチウム成分の一部と置換する金属としては、2以上の原子価を有するものであれば、特に制限なく用いることができるが、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄、ホウ素、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、ストロンチウム、マグネシウム及び錫からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属が好ましい。2以上の原子価を有する金属でリチウム成分の一部を置換することにより、リチウムイオンのドーピング、脱ドーピングが容易となり、リチウム電池用電極として用いた場合に電池容量等の特性を改善することができる。本発明の金属置換チタン酸リチウム粒子の大きさは、比表面積として $1\sim300\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim300\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $10\sim300\text{m}^2/\text{g}$ であり、この範囲を逸脱するとリチウム電池の電極材料などに用いる際に必要な特性が得られ難くなる。

【0007】本発明の金属置換チタン酸リチウム粒子は板状形状をしており、このような板状形状は電子顕微鏡観察により確認することができる。その粒子径（最長径）は適宜設計することができるが、普通、 $0.1\sim50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim30\mu\text{m}$ である。この範囲を逸脱するとリチウム電池の電極材料などに用いる際に必要な特性が得られ難くなる。

【0008】次に、本発明は一般式 $Li_x Ti_y O_4$ （但し、 $0.5\leq X/Y\leq 2$ ）で表されるチタン酸リチウムのリチウム成分の一部を2以上の原子価を有する金属でイオン交換することを特徴とする、一般式 $Li_x M_y Ti_z O_4$ （但し、Mは2以上の原子価を有する金属であって、 $0.5\leq (X+Y)/Z\leq 2$ ）で表される金属置換チタン酸リチウムの製造方法である。イオン交換は、例えば、水、アルコール、セルソルブ、メチルエチルケトン、キシレン、トルエン等の溶媒に一般式 $Li_x Ti_y O_4$ （但し、 $0.5\leq X/Y\leq 2$ ）で表されるチタン酸リチウムを懸濁させ、この中に、必要に応じて酸又はアルカリを添加してpHを4～12に調整して、2以上の原子価を有する金属の化合物を添加することにより行うことができる。この場合、イオン交換して得られた金属置換チタン酸リチウムを250℃以下の温度でさらに水熱処理することにより、特性を一層向上させることができる。2以上の原子価を有する金属の化合物としては、特に制限はないが、それらの中でも前記のコバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄、ホウ素、アルミニウム、珪素、ジルコニウム、ストロンチウム、

マグネシウム及び錫からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の化合物が好ましく、より好ましくは前記金属のアンモニウム錯塩、塩化物、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、およびそれらのオキシ塩、さらにはそれらの金属アルコキシドなどの有機金属化合物である。このような金属とイオン交換することにより本発明の金属置換チタン酸リチウムが得られる。

【0009】一般式 $Li_x Ti_y O_4$ （但し、 $0.5\leq X/Y\leq 2$ ）で表されるチタン酸リチウムを得るには、①酸化チタンとリチウム化合物との混合物を700～1600℃の温度で熱処理する方法、②チタン化合物とアンモニウム化合物とを水系媒液中で反応させてチタン酸化合物を得る第1工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水系媒液中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る第2工程、該チタン酸リチウム水和物を熱処理する第3工程からなる方法等がある。本発明においては、②の方法で得られる一般式 $Li_x Ti_y O_4$ （但し、 $0.5\leq X/Y\leq 2$ ）で表されるチタン酸リチウムを用いると、粒子の大きさや形状が制御された金属置換チタン酸リチウムが得られるので好ましい。

【0010】前記②の方法において、第1工程はチタン化合物とアンモニウム化合物とを水系媒液中で反応させてチタン酸化合物を得る工程である。チタン酸化合物とは、オルトチタン酸、オルトチタン酸の水素イオンの一部がアンモニウムイオン等で置換されたもの等を意味する。チタン化合物としては、硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンなどの無機チタン化合物やチタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を使用することができる。特に、金属置換チタン酸リチウム内の不純物残量を少なくできる塩化チタンを使用するのが好ましい。また、アンモニウム化合物としては、アンモニア水、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを使用することができる。このアンモニウム化合物に代えて、ナトリウム化合物、カリウム化合物などのアルカリ金属化合物を使用すると、得られるチタン酸化合物内にナトリウムやカリウムなどの成分が残留し、その後の加熱脱水の際に粒子間の焼結を引き起こし、粒子の大きさや形状を不均一にし易いので好ましくない。水系媒液としては、水、水-アルコールなどを使用することができる。チタン化合物とアンモニウム化合物とを水系媒液中で混合することにより反応が進み、オルトチタン酸（ $H_4 Ti O_4$ ）またはその水素イオンがアンモニウムイオンに置換された $H_{4-n} (NH_4)_n Ti O_4$ で表される化合物であるチタン酸化合物が得られる。 $H_{4-n} (NH_4)_n Ti O_4$ のアンモニウムイオンの置換量は、反応の際のアンモニウムイオン濃度、遊離水酸基濃度、水素イオン濃度や反応温度などの条件を調整することにより任意に変えられる。得られるチタン酸化合物の粒子径は、その後の工程で得られるチタン酸リチウムの粒子径に影響を及ぼすため、この第1工程は重要であ

り、微粒子状のチタン酸化合物、さらには、微粒子状のチタン酸リチウムとするために、反応温度を0～50℃、好ましくは5～40℃、より好ましくは10～30℃に設定する。

【0011】このようにして得られたチタン酸化合物を、必要に応じて、濾過したり、洗浄したり、酸洗浄したり、あるいは乾燥したりして、次の第2工程の処理に供する。

【0012】第2工程は、前記第1工程で得られたチタン酸化合物とリチウム化合物とを水系媒液中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程である。リチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどの水可溶性リチウム化合物を用いることができる。このリチウム化合物とチタン酸化合物とを水系媒液中で混合することにより反応が進む。反応温度は、50℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは100～250℃であり、最も好ましくは130～200℃である。この温度範囲で反応させることにより結晶性の優れたチタン酸リチウム水和物を得ることができる。100℃以上の温度で反応を行う場合には、リチウム化合物とチタン酸化合物とをオートクレーブに入れ、飽和蒸気圧下または加圧下で水熱処理するのが好ましい。この水熱処理により、板状形状を有するチタン酸リチウム水和物を得ることができる。水熱処理をアンモニアの存在下で行うと、より低い温度で結晶性の良い、形状の整ったチタン酸リチウム水和物が得られる。

【0013】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物を濾過し、必要に応じて洗浄したり、乾燥したりする。乾燥温度は、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以下の温度であれば適宜設定することができる。30～200℃の温度が適当である。

【0014】第3工程は、前記第2の工程で得られたチタン酸リチウム水和物を熱処理して一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ （但し、 $0.5 \leq X/Y \leq 2$ ）で表されるチタン酸リチウムを得る工程である。熱処理の温度は、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以上の温度から、得られるチタン酸リチウムの比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ となる温度以下の温度までである。この熱処理の温度範囲は、チタン酸リチウム水和物の組成や結晶水の量などで異なる場合があると考えられるが、200～800℃程度であり、比表面積の大きなチタン酸リチウムを得るうえでは、250～700℃の範囲が好ましく、350～650℃の範囲がより好ましい。

【0015】さらに、本発明は、前記の一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$ （但し、Mは2以上の原子価を有する金属であって、 $0.5 \leq (X+Y)/Z \leq 2$ ）で表される金属置換チタン酸リチウムを熱処理する方法である。この熱処理によって、金属置換チタン酸リチウム結晶を緻密にすることができる。熱処理の温度は、得られるチタン

酸リチウムの比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ となる温度以下の温度までであればよく、通常、200～800℃程度であり、比表面積の大きなチタン酸リチウムを得るうえでは、250～700℃の範囲が好ましく、350～650℃の範囲がより好ましい。

【0016】次に、本発明は、前記の金属置換チタン酸リチウムからなるリチウム電池用電極であり、さらには、その電極を用いてなるリチウム電池である。リチウム電池用電極は、本発明の金属置換チタン酸リチウムにカーボンブラックなどの導電材とフッ素樹脂などのバインダとを加え、適宜成形して得られる。また、リチウム電池は、前記の電極と対極と電解液とを備える。対極には、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、五酸化バナジウム、カーボンなどの常用の材料を用いることができる。また、電解液には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1、2-ジメトキシエタンなどの溶媒に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ などのリチウム塩を溶解させたものなどの常用の電解液を用いることができる。これらの材料をそれぞれ組み合わせてリチウム電池を構成することができる。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0018】実施例1

(1) チタン酸化合物の合成

5リットルの4ツ口フラスコに、28重量%のアンモニア水911mlと純水1339mlとを入れ、攪拌下、溶液の温度が10～15℃になるように氷冷しながら、1.25モル/lの四塩化チタン水溶液2250mlを2時間かけて加え、その後、1時間熱成して沈殿物を得た。熱成後のpHは8.85であり、 $\text{TiO}_2$ 濃度は50g/lであり、遊離水酸基濃度は0.5モル/lであった。

【0019】次に、前記の熱成後のスラリーに、35重量%の塩酸199mlを純水300mlで希釈した塩酸水溶液を1時間かけて添加してpHを5.50に調整した後、そのpHを保持しながら1時間熱成した。その後、沈殿物を濾過し、洗浄して、アンモニア、塩素イオンを除去した後、得られた濾過ケーキをリパルプして $\text{TiO}_2$ 濃度50g/lのスラリーにした。次いで、氷冷しながら、このスラリーに、35重量%の塩酸26mlを純水104mlで希釈した塩酸水溶液を1時間かけて添加してpHを5.50に調整した後、そのpHを保持しながら1時間熱成し、次いで、沈殿物を濾過し、洗浄して、チタン酸化合物を得た。

【0020】このようにして得られたチタン酸化合物少量を50℃の温度で乾燥して、その物性を調べた。その結果、このチタン酸化合物は、微細な粒子の集合体（不定形）であり、X線的に非晶質であった。また、化学分

析によると、その成分割合は、 $\text{Ti} 47.0$ 重量%、 $\text{N} \text{H}_4 1.44$ 重量%、 $\text{Cl} 0.07$ 重量%であり、その組成は $\text{H}_{3.92}(\text{NH}_4)_{0.08}\text{TiO}_4$ であると推定される。さらに、DSC分析によると、 $111^\circ\text{C}$ で脱水し、 $440^\circ\text{C}$ でアナターゼに結晶化することがわかった。

【0021】(2) チタン酸リチウム水和物の合成  
前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプして $\text{TiO}_2$ 濃度 $55.02\text{g/l}$ のスラリーを得た。このスラリーのpHは $6.90$ であり、導電率は $330\mu\text{S/cm}$ であった。このスラリー $3.64$ リットルを $5$ リットルの4ツ口フラスコに仕込み、スラリーの温度が $10\sim 15^\circ\text{C}$ になるように氷冷しながら、 $84.97\text{g}$ の水酸化リチウム一水塩を純水 $360\text{ml}$ に溶解した水溶液を1時間かけて加え、その後、一時間熱成した。添加終了後のスラリーのpHは $12.1$ であり、 $\text{TiO}_2$ 濃度は $50\text{g/l}$ であった。また、添加したリチウム化合物は、 $\text{Li/Ti}$ モル比が $0.8$ であった。次に、このようにして得られたスラリーをオートクレーブに仕込み、 $190^\circ\text{C}$ の温度で2時間水熱処理した。水熱処理後のスラリーは、ペースト状に増粘しており、pHは $13$ であり、アンモニア臭がした。次いで、水熱処理後のスラリーを濾過した後、洗浄せずに $50^\circ\text{C}$ の温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0022】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が $1\mu\text{m}$ 、短径が $0.8\mu\text{m}$ 、厚さ $16\text{nm}$ 程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は $105.2\text{m}^2/\text{g}$ であり、空隙量は $0.386\text{ml/g}$ であった。また、さらに、化学分析によると、その成分割合は、 $\text{Ti} 45.06$ 重量%、 $\text{Li} 5.37$ 重量%、 $\text{NH}_4 < 0.01$ 重量%、 $\text{Cl} < 0.005$ 重量%であり、X線回折から $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在が確認された。さらに、DSC分析によると、 $215^\circ\text{C}$ で結晶水を放出して $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ に相転移し、 $337^\circ\text{C}$ で結晶化することがわかった。

【0023】(3) チタン酸リチウムの合成  
前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物 $100\text{g}$ をアルミナ坩堝に計り取り、 $550^\circ\text{C}$ の温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で熱処理して、チタン酸リチウムを得た。

【0024】(4) コバルトアンモニウム錯塩溶液の作成  
塩化コバルト( $\text{CoCl}_2$ ) $0.25$ モルおよび塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) $0.125$ モルを水 $200\text{ml}$ に溶解し、次いで $8.97$ 規定のアンモニア水 $195\text{ml}$ を添加して、その後過酸化水素水を加えて酸化した。得られた溶液を水で $500\text{ml}$ に希釈し、水不溶分を濾過・分離して、 $\text{Co}^{3+}$ として $0.5$ モル/lの濃度

のコバルトアンモニウム錯塩溶液を得た。

【0025】(5) イオン交換

前記(3)で得られたチタン酸リチウム $50\text{g}$ を $500\text{ml}$ の純水中に分散させ、この中に前記(4)の方法にて作成したコバルトアンモニウム錯塩溶液 $200\text{ml}$ を添加し1時間攪拌して、チタン酸リチウム中のリチウムをコバルトでイオン交換し、次いで、ろ過、洗浄し、 $110^\circ\text{C}$ で乾燥して、本発明の金属(コバルト)置換チタン酸リチウム(試料A)を得た。

【0026】(6) 熱処理

前記(5)で得られたコバルト置換チタン酸リチウムをそれぞれ、 $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ の温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で熱処理して、本発明のコバルト置換チタン酸リチウム(試料B～E)を得た。

【0027】このようにして得られたコバルト置換チタン酸リチウム(試料A～E)の物性を調べた。その結果、これらコバルト置換チタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、長径が $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 、短径が $0.16\sim 0.24\mu\text{m}$ 、厚さ $20\sim 40\text{nm}$ 程度の極薄い板状形状を有する微粒子であることがわかった。試料A～EのBET式による比表面積は、各々、 $56.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $53.6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $50.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $45.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $32.6\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、化学分析の結果、試料Aのコバルト：リチウム：チタンのモル比は $0.039:0.746:1.000$ であった。さらに、X線回折の回折図形から、試料A～Eはスピネル構造を有し、他の相が認められないことから、リチウムをコバルトで置換したコバルト置換チタン酸リチウムが単相で得られたと考えられる。

【0028】実施例2

(1) チタン酸化合物の合成

前記実施例1の(1)に記載された方法に準じて、チタン酸化合物を得た。

【0029】(2) チタン酸リチウム水和物の合成

前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプして $\text{TiO}_2$ 濃度 $56.24\text{g/l}$ のスラリーを得た。このスラリー $1.494$ リットルと純水 $0.208$ リットルを $3$ リットルの4ツ口フラスコに仕込み、スラリーの温度が $10\sim 20^\circ\text{C}$ になるように氷冷しながら、 $3.075\text{N}$ の水酸化リチウム溶液 $325\text{ml}$ を1時間かけて加え、次いで、 $8.71\text{N}$ のアンモニア水溶液 $0.276$ リットルと純水 $0.1$ リットルを加えて1時間攪拌し、熱成した。次に、このようにして得られたスラリーをオートクレーブに仕込み、 $170^\circ\text{C}$ の温度で4時間水熱処理した。ついで、この水熱処理後のスラリーを濾過した後、洗浄せずに $50^\circ\text{C}$ の温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0030】(3) チタン酸リチウムの合成

前記実施例1の(3)に記載された方法に準じて、チタ

ン酸リチウムを得た。

【0031】(4) ニッケルアンモニウム錯塩溶液の作成

塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2$ ) 0.25モルを水200mlに溶解し、次いで8.97規定のアンモニア水223mlを添加し、次いで、水で500mlに希釈して、 $\text{Ni}^{2+}$ として0.5モル/lの濃度のニッケルアンモニウム錯塩溶液を得た。

【0032】(5) イオン交換

前記(3)で得られたチタン酸リチウム50gを500mlの純水中に分散させ、この中に前記(4)の方法にて作成したニッケルアンモニウム錯塩溶液200mlを添加し1時間攪拌して、チタン酸リチウム中のリチウムをニッケルでイオン交換し、次いで、ろ過し、110℃で乾燥して、本発明の金属(ニッケル)置換チタン酸リチウム(試料F)を得た。

【0033】(6) 熱処理

前記(5)で得られたニッケル置換チタン酸リチウムをそれぞれ300℃、400℃、500℃、600℃の温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で熱処理して、本発明のニッケル置換チタン酸リチウム(試料G~J)を得た。

【0034】このようにして得られたニッケル置換チタン酸リチウム(試料F~J)の物性を調べた。その結果、これらニッケル置換チタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、長径が0.2~0.3 $\mu\text{m}$ 、短径が0.16~0.24 $\mu\text{m}$ 、厚さ20~40nm程度の極薄い板状形状を有する微粒子であることがわかった。試料F~JのBET式による比表面積は、各々、51.2 $\text{m}^2/\text{g}$ 、48.9 $\text{m}^2/\text{g}$ 、40.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 、38.9 $\text{m}^2/\text{g}$ 、33.1 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、化学分析の結果、試料Fのニッケル：リチウム：チタンのモル比は0.018：0.725：1.000であった。さらに、X線回折の回折図形から、試料F~Jはスピネル構造を有し、他の相が認められないことから、リチウムをニッケルで置換したニッケル置換チタン酸リチウムが単

相で得られたと考えられる。

【0035】前記の実施例1および2で得られた試料A~Jを用いてリチウム電池用電極、さらにはリチウム電池を製造したところ、所望の特性を有するものであることを確認した。

【0036】

【発明の効果】本発明は、2以上の原子価を有する金属でリチウム成分の一部が置換された一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$  (但し、Mは2以上の原子価を有する金属であって、 $0.5 \leq (X+Y)/Z \leq 2$ )で表される金属置換チタン酸リチウムであって、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブをすみやかに行うことができるため、リチウム電池用電極などの特性に優れたものである。

【0037】また、本発明は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$  (但し、 $0.5 \leq X/Y \leq 2$ )で表されるチタン酸リチウムのリチウム成分の一部を2以上の原子価を有する金属でイオン交換することにより効率よく、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$  (但し、Mは2以上の原子価を有する金属であって、 $0.5 \leq (X+Y)/Z \leq 2$ )で表される金属置換チタン酸リチウムを製造する方法である。

【0038】さらに、本発明は、前記の金属置換チタン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用電極であり、さらには、その電極を用いてなることを特徴とするリチウム電池であって、優れた電池特性を有し、一次電池または二次電池として有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたコバルト置換チタン酸リチウム(試料A)の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

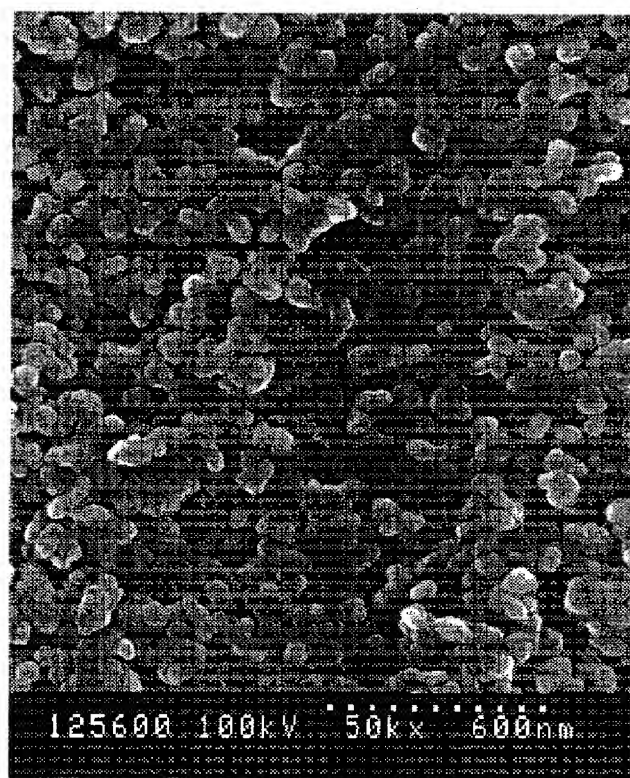
【図2】実施例1で得られたコバルト置換チタン酸リチウム(試料A)のX線回折図形である。

【図3】実施例2で得られたニッケル置換チタン酸リチウム(試料F)の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

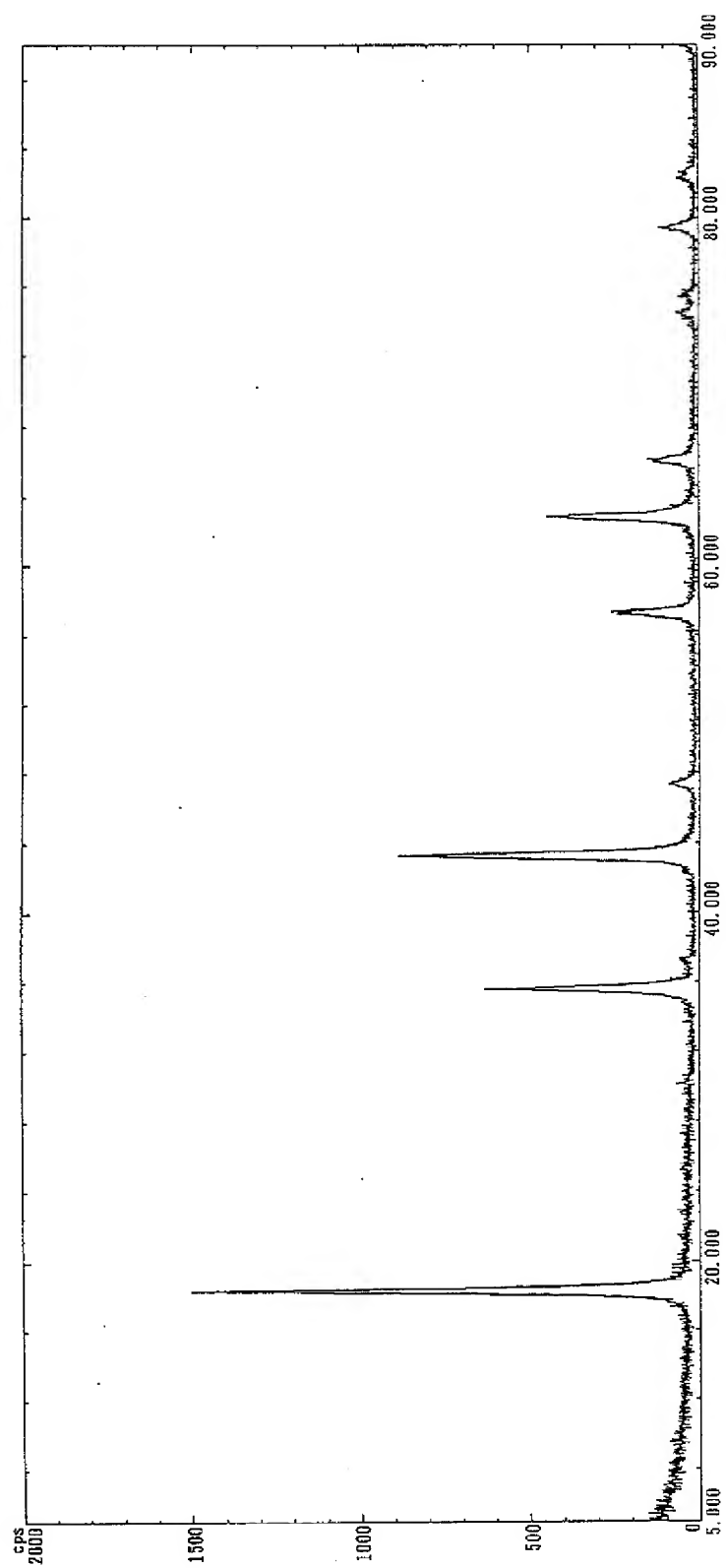
【図4】実施例2で得られたニッケル置換チタン酸リチウム(試料F)のX線回折図形である。

【図1】

図面代用写真

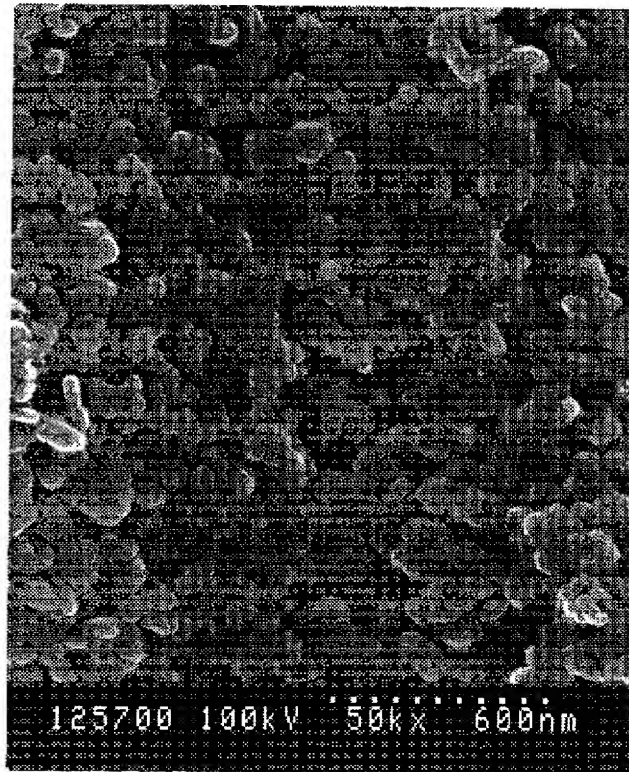


【図2】



【図3】

図面代用写真



【図4】

